



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 195 12 847 C 1

⑤① Int. Cl.⁶:
C 03 C 3/118
C 03 C 3/066
C 03 C 8/00

②① Aktenzeichen: 195 12 847.8-45
②② Anmeldetag: 6. 4. 95
④③ Offenlegungstag: —
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 7. 11. 96

DE 195 12 847 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:
Schott Glaswerke, 55122 Mainz, DE

⑦② Erfinder:
Siebers, Friedrich, Dr., 55283 Nierstein, DE;
Auchter-Krummel, Petra, Dr., 55578 Vendersheim,
DE; Weinberg, Waldemar, Dr., 55444 Seibersbach,
DE; Becker, Otmar, Dr., 63225 Langen, DE; Leroux,
Roland, Dr., 55271 Stackeden-Elsheim, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE	41 02 556 A1
US	45 37 862
EP	02 67 154 B2
EP	05 85 830 A1
EP	05 58 942 A1
EP	03 70 683 A1
EP	00 25 187 A2

⑤④ Blei- und cadmiumfreie Glaszusammensetzung zur Verwendung in Glasuren und Emails

⑤⑦ Blei- und cadmiumfreie Glaszusammensetzung zum Glasieren, Emaillieren und Dekorieren von Gläsern, wobei das Glas eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von Li_2O 2,6-6 Gew.-%; Na_2O 4-10 Gew.-%; K_2O 0-2 Gew.-%; MgO 0-4 Gew.-%; CaO 0-7 Gew.-%; SrO 0-4 Gew.-%; ZnO 3-13 Gew.-%; B_2O_3 13-28 Gew.-%; Al_2O_3 0-17,5 Gew.-%; SiO_2 30-54 Gew.-%; TiO_2 0-5 Gew.-%; ZrO_2 0-2 Gew.-%; $\Sigma \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 13$; F 0-3,4 Gew.-%; Fluor im Austausch gegen Sauerstoff hat. Das Glas ist insbesondere zur Dekorierung von thermisch vorzuspannenden Gläsern, bei denen das Einbrennen der Dekorfarbe während des dem Vorspannungsvorgang vorausgehenden Aufheizen des Glases erfolgt, geeignet.

DE 195 12 847 C 1

Beschreibung

Dekorüberzugsmassen werden im allgemeinen in die Kategorien Glasuren bzw. Emails eingeteilt. Die Glasuren bestehen in der Regel aus einem klaren, häufig eingefärbten Glas, während Emails Überzugsmassen sind, die färbende, nichttransparente Materialien, wie Pigmente enthalten. Glasuren sind damit transparent bis durchscheinend, während Emails im allgemeinen deckend bis durchscheinend sind, je nach der aufgetragenen Stärke und dem Pigmentanteil.

Glasuren und Emails werden eingesetzt zum Beschichten und Veredeln von Gläsern. Sie dienen dem Schutz, der Verbesserung und/oder Änderung der physikalischen oder chemischen Eigenschaften, zum Einbetten und Verbinden, z. B. in der Elektronik, oder einfach auch nur zur Verzierung und Dekoration der verschiedenen Gegenstände. Großflächige Beschichtungen dienen oft dem Schutz, der Abdeckung oder zur Erzielung eines gewünschten Aussehens. Dekorationen werden eingesetzt für Beschriftungen, zur Erzielung eines gewünschten Designs oder auch zur Unterstützung bestimmter technischer Funktionen, etwa im Falle von Display-Fenstern oder Einstellmarkierungen.

Glasuren und Emails werden in der Praxis in fein verteilter Form, der sogenannten "Glasfritte" eingesetzt. Zur Verarbeitung wird die fein gemahlene Glasfritte mit einem Suspendiermittel, z. B. einem Siebdrucköl oder dergleichen, angepasst und dann durch Siebdruck oder auch manuell durch Pinselauftrag auf den Gegenstand aufgebracht und anschließend eingebrannt.

Das Einbrennen erfolgt bei Temperaturen, die im allgemeinen unterhalb des Erweichungspunktes des zu beschichtenden Glassubstrats liegen, wobei die jeweilige Glaszusammensetzung der Glasur bzw. des Emails aufschmilzt und sich stabil mit der Oberfläche des Glassubstrats verbindet. Die Einbrenntemperaturen liegen in der Regel unterhalb des Erweichungspunktes des zu beschichtenden Glases, damit keine unkontrollierte Verformung des Glassubstrats auftritt. Der Brand dient dabei auch der Verflüchtigung der organischen Suspendiermittel, die als Hilfsstoffe für den Auftrag der Glasur bzw. des Emails eingesetzt werden. Es ist jedoch auch bekannt, z. B. bei der Dekoration von Autoglasscheiben, das Einbrennen der Glasur während des Aufheizprozesses für den Biege- und Abschreckprozeß der Scheiben vorzunehmen.

Ältere Frittengläser enthalten häufig noch Blei und Cadmium. Der Grund für die Verwendung von Blei und Cadmium als Komponenten in den Glaszusammensetzungen ist deren einzigartige Kombination verschiedener günstiger Eigenschaften. PbO ist ein äußerst wirksames Flußmittel und führt zu einer deutlichen Erniedrigung der Schmelztemperatur bei gleichzeitig günstigerem Viskositätsverhalten der Glasur bzw. des Emails. Das günstige Viskositätsverhalten mit relativ geringer Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur macht die PbO-haltigen Glasuren bzw. Emails unempfindlich gegenüber Temperaturschwankungen beim Einbrennen der Farben in der Fertigung. Die Plastizität bleihaltiger Flüsse gestattet die Beschichtung von Gläsern auch bei Unterschieden in der Wärmeausdehnung zwischen Glas und Beschichtung, ohne daß die Beschichtung abplatzt. Damit sind auch relativ dicke Beschichtungen mit gutem Deckvermögen realisierbar. Blei und Cadmium verleihen den Glasflüssen und Emails eine vergleichsweise gute chemische Beständigkeit gegenüber schwachen Säuren und Basen, wie sie im Haushalt oder der Industrie als Reinigungsmittel eingesetzt werden oder in Lebensmitteln vorkommen sowie auch für den Einsatz im Außenbereich von Gebäuden.

Für eine Reihe von Anwendungen beschichteter Gläser, z. B. als Architekturglas, als Brandschutzverglasung oder im Haushaltsbereich, hier z. B. als Backofensichtscheiben oder Display-Scheiben wird zusätzlich eine hohe mechanische Festigkeit gefordert. Diese wird durch einen thermischen Vorspannprozeß nach dem Einbrennen der Glasur bzw. des Emails erreicht. PbO als Komponente in den Glaszusammensetzungen hat sich als positiv für das Erreichen hoher Stoß- und Biegefestigkeiten erwiesen.

Trotz dieser hervorragenden Eigenschaften bleihaltiger Beschichtungen enthalten fortschrittliche Glasuren und Emails wegen der ungünstigen toxikologischen Eigenschaften von Blei und Cadmium diese Elemente nicht mehr.

Es sind daher zahlreiche Glaszusammensetzungen vorgeschlagen worden, die blei- und cadmiumfrei sind.

Ein vielfach eingeschlagener Weg ist die Substitution des PbO durch das kristallchemisch verwandte Bi₂O₃. Aufgrund der kristallchemischen Ähnlichkeit kann die restliche Glaszusammensetzung im wesentlichen unverändert gelassen werden. Vertreter dieser Gruppe sind z. B. in EP 0 370 683 A1 mit einem Gehalt von 45—65 Gew.-% Bi₂O₃ oder in EP 0 267 154 B2 mit einem Gehalt von bis zu 45 Gew.-% Bi₂O₃ beschrieben. Nachteilig an den Glasfritten mit Bi₂O₃ als Komponente sind nicht nur die hohen Kosten für den Rohstoff, sondern auch die mangelhafte chemische Beständigkeit des Bi₂O₃. Bi₂O₃-haltige Glasuren und Emails sind im allgemeinen fleckempfindlich, da bereits überkochende Nahrungsmittelreste das Bi₂O₃ reduzieren können und zu auffälligen Flecken besonders bei hellen Dekoren führen.

Ein weiterer Weg zur Substitution des PbO und CdO in Glasuren und Emails ist der oftmals kombinierte Einsatz von ZrO₂ und seltenen Erden. Beispiele für diese Gruppe von Glasfritten sind z. B. DE 41 02 556 A mit einem Gehalt von 10—25 Gew.-% ZrO₂ und 3—13 Gew.-% La₂O₃ und/oder CeO₂, oder US 45 37 862 mit einem Gehalt von 10—18 Gew.-% ZrO₂ und 10—18 Gew.-% seltenen Erden. Die relativ hohen ZrO₂-Gehalte machen den Zusatz größerer Gehalte an viskositätsenkenden Komponenten, z. B. Alkalien, Zinkoxid, BaO und/oder F erforderlich um die erforderlichen niedrigen Einbrenntemperaturen erreichen zu können. Die Säurebeständigkeit derartiger Emails und Glasuren ist daher in der Praxis häufig nicht genügend.

In einer dritten Gruppe von Gläsern wird versucht, die niedrigen Schmelztemperaturen von blei- und cadmiumhaltigen Gläsern dadurch zu erreichen, daß man hohe Gehalte von ZnO verwendet. Als Beispiele aus dieser Gruppe seien EP 0 585 830-A mit 20—40 Gew.-% ZnO und EP 0 558 942 A mit 31—50 Mol.-% ZnO genannt. Derartige niedrigschmelzende Gläser mit hohen ZnO-Gehalten sind z. B. für Beschriftungen oder für die Verwendung in der Elektronik als Lotgläser oder zum Einbetten geeignet. Sie sind jedoch kaum in der Lage, hohen Anforderungen an die chemische Beständigkeit besonders an die Säurebeständigkeit zu genügen. Sie sind

daher im Kontakt mit säurehaltigen Nahrungsmitteln nicht unproblematisch.

Die Offenlegungsschrift EP 0 025 187 A2 beschreibt eine Glasfrittenzusammensetzung, die einen hohen Gehalt an Alkalioxiden aufweist (13—24 Gew.-% beansprucht, in der Beschreibung 15—24 Gew.-% als bevorzugt geschildert). Ein solch hoher Alkalioxid-Anteil führt zwar, wie gewünscht, zu niedrigen Schmelztemperaturen, wirkt sich aber negativ auf Säurebeständigkeit und Festigkeit aus.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, blei- und cadmiumfreie Glaszusammensetzungen zum Glasieren, Emaillieren und Dekorieren von Gläsern zu finden, die hohen Anforderungen genügen, d. h. die insbesondere in einem niedrigen und relativ breiten Temperaturbereich problemlos verarbeitet werden können und darüber hinaus Glasuren bzw. Emails liefern, die für den Gebrauch im technischen und häuslichen Bereich sehr gute Eigenschaften bezüglich Glanz, Haftfestigkeit, Fleckunempfindlichkeit, Abriebfestigkeit, chemischer Beständigkeit gegenüber Säuren und Laugen zeigen. Ferner sollen die aus den Glaszusammensetzungen erzeugten Überzüge hohe Festigkeiten, insbesondere nach dem thermischen Vorspannen der beschichteten Gläser besitzen.

Diese Aufgabe wird durch die in Patentanspruch 1 beschriebene Glaszusammensetzung gelöst.

Es hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäße Glaszusammensetzung es nicht nur ermöglicht, die hervorragenden Eigenschaften der PbO- und in geringerem Maße auch CdO-haltigen Glaszusammensetzungen zu erreichen, sondern sie, z. B. bei der Fleckempfindlichkeit gegenüber Kontamination zu übertreffen. Die Substitution des PbO und CdO wird erreicht durch relativ kostengünstige Ausgangsstoffe ohne Verwendung von Bi₂O₃ oder seltenen Erden in höheren Mengen. Bei der erfindungsgemäßen Glaszusammensetzung werden viskositätsabsenkende Komponenten, wie Alkalien, ZnO und B₂O₃ sowie ggf. Erdalkalien und Fluor in relativ engen Grenzen mit Oxiden kombiniert, die am Aufbau des Glasnetzwerks beteiligt sind, insbesondere SiO₂, ggf. mit geringen Anteilen an Al₂O₃, TiO₂, La₂O₃, SnO₂ oder P₂O₅.

Der Li₂O-Gehalt der Glaszusammensetzung soll zwischen 2,6 und 6 Gew.-% liegen. Sinkt der Li₂O-Gehalt unter 2,6 Gew.-%, so lassen sich die erforderlichen niedrigen Einbrenntemperaturen von unterhalb 700°C nicht realisieren. Wegen seiner starken viskositätsabsenkenden Wirkung ist der Li₂O-Gehalt auch in hohem Maße für den Glanz der aufgetragenen Dekorschicht verantwortlich. Übersteigt der Li₂O-Gehalt 6 Gew.-%, so verschlechtert sich die Säurebeständigkeit der aufgetragenen Schichten. Auch wirken sich höher Li₂O-Gehalt ganz besonders negativ auf die Festigkeit des beschichteten Glases aus, insbesondere wenn dieses einem thermischen Vorspannprozeß ausgesetzt wurde. Bevorzugt wird ein Li₂O-Gehalt von 2,8—5 Gew.-%. Wegen des starken Einflusses des Li₂O auf die Eigenschaften der Glaszusammensetzung ist es wichtig, die Maximal- und Minimalwerte des Li₂O-Gehaltes in den angegebenen engen Grenzen zu halten.

Der Na₂O-Gehalt liegt zwischen 4 und 10 Gew.-%. Na₂O wirkt in ähnlicher Weise, wenn auch schwächer viskositätsabsenkend und glanzfördernd als das kristallchemisch verwandte Li₂O. Höhere Na₂O-Gehalte als 10 Gew.-% verschlechtern die Säurebeständigkeit und die Festigkeit des Glases bzw. des Emails. Bei Gehalten von Na₂O unter 4 Gew.-% steigt die Verarbeitungstemperatur der Fritte zu stark an. Besonders bevorzugt wird ein Gehalt von 5—9,5 Gew.-% Na₂O.

Der ZnO-Gehalt soll zwischen 3 und 13 Gew.-% liegen. ZnO-Zusätze fördern das Viskositätsverhalten der Glaszusammensetzung, indem sie die Viskosität absenken und die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur verringern, so daß die Gläser in einem breiten und relativ niedrigen Temperaturbereich verarbeitet werden können. Höhere ZnO-Gehalte als 13 Gew.-% verschlechtern allerdings die Säurebeständigkeit in unzulässiger Weise. Bei ZnO-Gehalten unter 3 Gew.-% ist das Viskositätsverhalten der Gläser unbefriedigend. Bevorzugt soll der ZnO-Gehalt zwischen 4 und 11 Gew.-% liegen.

Der B₂O₃-Gehalt liegt zwischen 13 und 28 Gew.-%. B₂O₃ führt in ähnlicher Weise wie ZnO zu einem günstigen Viskositätsverlauf und unterstützt damit die Verarbeitungseigenschaften. B₂O₃ beeinflusst ferner die Festigkeit der beschichteten Gläser positiv. Höhere B₂O₃-Gehalte als 28 Gew.-% verschlechtern die Säurebeständigkeit der Beschichtungen. Geringere Gehalte als 13 Gew.-% führen zu einem unzureichenden Viskositätsverhalten. Besonders günstige Eigenschaften erhalten Glaszusammensetzungen mit einem B₂O₃-Gehalt von 16—27 Gew.-%.

SiO₂ ist Hauptbestandteil des erfindungsgemäßen Glases und ist als Netzwerkbildner verantwortlich für die Stabilität, die chemische Beständigkeit und die Festigkeit. Der SiO₂-Gehalt liegt zwischen 30 und 54 Gew.-%. Wird die Obergrenze überschritten, so wird die für das Glatfließen der Beschichtung erforderliche Einbrenntemperatur in unzulässiger Weise erhöht. Unterhalb von 30 Gew.-% SiO₂ ist die Stabilität der erfindungsgemäßen Glaszusammensetzung zu gering. Bevorzugt wird ein SiO₂-Gehalt zwischen 40 und 52 Gew.-%.

Das Glas kann ferner noch maximal 2 Gew.-% K₂O enthalten. Zusätze von K₂O senken die Viskosität und damit die Einbrenntemperatur. Die Summe der Alkalioxide Li₂O, Na₂O, K₂O sollte jedoch unter 13 Gew.-% bleiben, um eine hohe Säurebeständigkeit zu gewährleisten. Der MgO-Gehalt im Glas soll zwischen 0 und 4 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0 und 2,5 Gew.-% liegen. Im angegebenen Zusammensetzungsbereich verbessert MgO die Säurebeständigkeit der aufgetragenen Schichten. Höhere Gehalte verringern jedoch die Entglasungsstabilität des Glases. Der CaO-Gehalt soll zwischen 0 und 7 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0 und 4 Gew.-% liegen. CaO-Zusätze fördern die chemische Beständigkeit der Glaszusammensetzung, besonders gegenüber Laugen. Höhere Gehalte führen allerdings zu einer starken Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur und sind damit produktionstechnisch hinsichtlich der Einhaltung der Einbrenntemperaturen schwierig zu beherrschen. Auch Zusätze von Strontiumoxid sind günstig für die chemische Beständigkeit, jedoch sind Gehalte oberhalb von 4 Gew.-% zu vermeiden, da die Entglasungsstabilität sonst verschlechtert wird.

Zur Verbesserung der Säurebeständigkeit kann das Glas ferner noch TiO₂ in Mengen zwischen 0 und 5 Gew.-%, bevorzugt 0 und 3,5 Gew.-% enthalten. Ein zu hoher TiO₂-Gehalt begünstigt allerdings die Entglasungsneigung. ZrO₂ kann in Mengen bis zu 2 Gew.-%, bevorzugt bis zu 1,5 Gew.-% in dem Glas enthalten sein. ZrO₂ fördert die chemische Beständigkeit gegenüber Laugen. Ein Überschreiten der Grenze von 2% führt

jedoch überraschenderweise zu einer deutlich verschlechterten Säurebeständigkeit. Das Glas kann weiterhin Zusätze von Fluor in Höhe von 0–3,4 Gew.-%, bevorzugt von 0–2,8 Gew.-% enthalten. Ein Fluorgehalt verbessert die Viskositätseigenschaften des Glases. Die Viskosität wird verringert und damit sinken die Einbrenntemperaturen. Der Fluorgehalt führt weiterhin zu einer geringeren Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur. Fluorhaltige Gläser reagieren damit beim Einbrennen weniger empfindlich auf Schwankungen der Ofentemperatur und sind daher in einem relativ breiten Temperaturbereich zu verarbeiten.

Das Fluor-Ion ersetzt eine entsprechende Menge an Sauerstoff-Ionen in Kristallgitter. Der Gehalt an Fluor sollte jedoch 3,4 Gew.-% nicht überschreiten, da sonst die chemische Beständigkeit, insbesondere die Säurebeständigkeit nicht immer zufriedenstellend ist.

Als weitere Zusätze können BaO , La_2O_3 , SnO_2 und P_2O_5 in dem Glas vorhanden sein. Die maximale Menge eines einzelnen dieser Oxide soll 2 Gew.-% nicht überschreiten. Kommen mehrere dieser Oxide gemeinsam zur Anwendung, so soll die Summe der Gehalte dieser Oxide ebenfalls 2% nicht überschreiten. SnO_2 kann für die chemische Beständigkeit vorteilhaft sein, führt jedoch zu einer Erhöhung der Viskosität. BaO , La_2O_3 und P_2O_5 verbessern die Schmelzbarkeit, höhere Gehalte an La_2O_3 und P_2O_5 gefährden jedoch die Entglasungsstabilität. Höhere Gehalte an BaO sind ebenfalls zu vermeiden, da BaO toxikologisch nicht völlig unbedenklich ist. Über die üblichen SrO -Rohstoffe wird in der Regel eine geringe Menge an BaO eingeschleppt. Insgesamt soll jedoch darauf geachtet werden, daß der BaO -Gehalt vorzugsweise unter 0,5 Gew.-% bleibt.

Es hat sich ferner gezeigt daß man eine besonders günstige Eigenschaftskombination aus Glanz, Viskositätsenkung, chemischer Beständigkeit und Festigkeit erreicht, wenn die Summe aus Li_2O , Na_2O , K_2O und Fluor 11–<15,8 Gew.-%, die Summe der Erdalkalien $\text{CaO} + \text{SrO} + \text{MgO}$ 1,5–7,5 Gew.-% und die Summe von Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 und ZrO_2 44–58 Gew.-% beträgt.

Bei der Verarbeitung der erfindungsgemäßen Gläser hat sich gezeigt, daß die Glaspulver auch jederzeit problemlos mit Pigmenten bis zu einem Anteil von 30% Pigment vermischt und dann zur Herstellung farbiger Überzüge, Emails und/oder Dekore verwendet werden können. Als Pigmente werden dabei übliche oxidische Materialien genutzt, die bei Brenntemperaturen gegenüber der Glaszusammensetzung im wesentlichen beständig sind. Die Glasur kann aber auch in sich gefärbt sein, beispielsweise durch die gezielte Zugabe färbender Oxide, die sich in dem Glas lösen.

Die erfindungsgemäßen Gläser werden bei der Verwendung als Glasfritte zuerst homogen erschmolzen und aus dem gebildeten Glas wird durch Mahlen ein Glaspulver mit einer bevorzugten mittleren Korngröße von 1–15 μm hergestellt. Mit dem so erhaltenen Glaspulver werden dann (ggf. nach Zugabe entsprechender Pigmente) nach den bekannten technischen Verfahren z. B. mit den in der Keramikindustrie gebräuchlichen Beschichtungsverfahren wie Tauchen, Spritzen, Siebdrucken usw. die zu dekorierenden Substratgläser beschichtet. Die Verarbeitung erfolgt unter Zusatz marktüblicher organischer Hilfsstoffe und/oder geeigneter Suspendiermittel. So wird z. B. beim Siebdrucken das Pulver mit einem Standarddrucköl, z. B. auf Fichtenölbasis angepastet, die Paste mit einem Dreiwälzenstuhl homogenisiert und dann nach den allgemein bekannten Techniken, z. B. durch Siebdruck, mittels Abziehbild oder mit dem Pinsel aufgetragen. Nach dem Einbrennen auf dem zu dekorierenden Glas erhält man Glasurschichten, deren Dicke üblicherweise zwischen 5 und 50 μm beträgt. Die Einbrenntemperatur der Glasur muß niedrig gehalten werden, vorzugsweise unter 700°C, damit das Substratglas keiner Verformung unterliegt.

Besonders günstige Verarbeitungs- und physikalische Eigenschaften der aus dem erfindungsgemäßen Glas hergestellten Fritten erhält man dann, wenn man aus dem angegebenen Zusammensetzungsbereich solche Gläser auswählt, die Transformationstemperaturen von 430°C bis 500°C, bevorzugt von 440°C bis 490°C, Erweichungstemperatur von 540–600°C, bevorzugt von 550–595°C, Verarbeitungstemperaturen von 700–800°C, bevorzugt von 720–780°C und einen Wärmeausdehnungskoeffizienten α zwischen 20°C und 300°C von 7–9,1, bevorzugt von 7,2 bis $8,6 \times 10^{-6}/\text{K}$ besitzen.

Die mit der Erfindung erreichbaren Vorteile liegen vor allem darin, daß man trotz Abwesenheit von PbO , CdO und auch Bi_2O_3 Gläser erzeugen kann, die bei ihrer Verwendung als Glasfritten, Glasuren und Emails die hervorragenden Eigenschaften der bisherigen bleihaltigen Frittengläser besitzen und die darüber hinaus einem damit beschichteten Substratglas nach dessen Vorspannung eine höhere Festigkeit verleihen als die, die dieses Glas mit Beschichtungen aus bleihaltigen Glasuren oder Emails hätte. Darüber hinaus weisen die aus dem erfindungsgemäßen Glas hergestellten Glasuren und Emails sehr gute Haftfestigkeiten auf, eine gegenüber PbO - und auch Bi_2O_3 -haltigen Glasuren und Emails verbesserte Fleckunempfindlichkeit und eine sehr gute Abriebfestigkeit. Auch die Werte für die Biegezug- und Stoßfestigkeiten zeigen, daß die aus der erfindungsgemäßen Glaszusammensetzung hergestellten Glasuren und Emails in hervorragender Weise geeignet sind, die bisher in ihren Eigenschaften unübertroffenen PbO - und CdO -haltigen Gläser zu substituieren.

Beispiele

In der Tabelle 1 sind 19 Beispiele hinsichtlich ihrer Zusammensetzung in Gew.-% und in Tabelle 2 die zugehörigen die Viskosität kennzeichnenden Größen-Transformationstemperatur, T_g (in °C), die Erweichungstemperatur E_W (in °C), die Verarbeitungstemperatur V_a (in °C) sowie der Wärmeausdehnungskoeffizient α (CTE) zwischen 20 und 300°C (in $10^{-6}/\text{K}$) und die Dichte (in g/cm^3) aufgeführt.

Die Gläser gemäß den Beispielen 1 bis 4 werden zu Pulver mit einer Korngröße von 3–4 mm vermahlen und unter Zusatz von 80% Siebdrucköl auf Fichtenölbasis zu einer Siebdruckpaste verarbeitet. Mit der Paste werden Scheiben aus gefloatetem Natronglas vollflächig bedruckt. Dabei wird ein Sieb der Maschenweite 43 T verwendet. Die Beschichtungen werden 20 Minuten lang bei einer Temperatur von 660°C eingebrannt. Durch Entnahme aus dem heißen Ofen werden die beschichteten Gläser einer schnellen Abkühlung (auf Raumtemperatur) unterzogen. Die Glasuren zeigen sehr gute Haftfestigkeit und gutes Glatzfließen. Anschließend werden die

Glasuren hinsichtlich Glanz und Säurebeständigkeit bewertet. Die Bewertung des Glases wird visuell vorgenommen.

Hierbei bedeutet 0 = glänzend, 1 = matt bis glänzend, 2 = matt, 3 = teilweise rau, 4 = nicht vollständig aufgeschmolzen.

Zur Bewertung der Säurebeständigkeit werden die Glasuren einem Angriff von 5%iger Zitronensäure für 1 h und von 10%iger Essigsäure für 1 h jeweils bei Raumtemperatur ausgesetzt. Diese Prüfmethode bedeutet einen relativ starken Angriff, um auch für praktische Anwendungen mit höchsten Anforderungen an die Säurebeständigkeit eine Aussage zu gewinnen. Der Angriff auf die Glasuren wurde im Vergleich zu nicht behandelten Bereichen visuell bewertet. Dabei bedeutet 0 = kein erkennbarer Angriff, 1 = sehr schwacher Angriff, 2 = deutlicher Angriff, 3 = teilweise und 4 = vollständige Entfernung der Glasur. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 festgehalten.

Beim zusätzlich durchgeführten Test mit haushaltsüblichen alkalischen und tensidischen Reinigungsmitteln ist kein Angriff festzustellen, so daß die chemische Beständigkeit für diesbezügliche Anwendungen den Anforderungen genügt.

Des weiteren wurde die Eignung der Gläser gemäß Tabelle 1, Beispiele 5—19 hinsichtlich der Beschichtung von später vorzuspannendem gefloatetem Kalk-Natron-Glas geprüft. Zu diesem Zweck wurden Glasscheiben aus gefloatetem Kalk-Natron-Glas der Größe $270 \times 400 \text{ mm}^2$ entsprechend den Angaben in Tabelle 4 beschichtet. Die Beschichtung wurde durch Siebdruck aufgebracht, wobei der Randbereich der Substratgläser in einer Breite von 4,5 cm sowie ein quadratisches Viereck mit einer Seitenlänge von 30 mm in der Mitte vollflächig bedruckt wurden. In der Tabelle wird unter Siebstärke die Zahl der Bedruckungen und das verwendete Sieb aufgeführt, also z. B. $2 \times 54 \text{ T}$ bei zweimaligem Siebdruck mit einem Sieb der Maschenweite 54 T. Das Einbrennen der Glasur und das thermische Vorspannen wurden in einem kommerziellen Durchlaufofen durchgeführt. Nach dem Einbrennen hatten die Glasuren bzw. Emails Dicken von 9 bis 32 mm, abhängig von der eingesetzten Siebstärke beim Bedrucken. Die Glasuren und Emails werden bei einer Maximaltemperatur von 610 bis 700°C eingebrannt und anschließend durch Anblasen mit Luft thermisch vorgespannt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. Zusätzlich zu den Messungen von Glanz- und Säurebeständigkeit wird die nach der Doppelringmethode (DIN 52300) gemessene Biegezugfestigkeit angegeben. Die Stoßfestigkeit wird gemäß der US-Norm UL 858 gemessen. Die gemessenen hohen Biegezug- und Stoßfestigkeiten zeigen, daß die erfindungsgemäßen Glaszusammensetzungen in hervorragender Weise dafür geeignet sind, PbO- und CdO-haltige Gläser zu substituieren. Darüber hinaus weisen die erhaltenen Glasuren und Emails sehr gute Haftfestigkeiten, eine gegenüber PbO-haltigen Glasuren und Emails verbesserte Fleckunempfindlichkeit und eine sehr gute Abriebfestigkeit auf.

Tabelle 1: Glaszusammensetzungen (Gew.-%)

Gl-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Li ₂ O	3,9	3,9	3,9	3,9	4,7	5,0	3,0	5,0	5,0	5,0	4,0	4,0	4,0	5,0	4,0	4,2	3,8	3,0	4,6
Na ₂ O	8,8	8,8	8,8	8,8	7,5	5,2	9,0	6,0	6,0	5,0	7,0	8,0	8,0	7,0	8,0	6,2	7,0	8,8	5,2
K ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MgO	-	-	-	-	-	-	1,0	-	1,0	2,0	-	-	2,0	1,0	1,0	2,0	2,1	2,5	1,3
CaO	6,9	6,9	6,9	6,9	3,0	4,5	2,0	6,0	6,0	7,0	1,0	5,0	1,0	3,0	4,0	1,0	-	-	-
SrO	-	-	-	-	-	-	2,0	-	-	-	2,0	-	-	-	1,0	2,0	2,9	3,0	3,0
BaO	-	-	-	2,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ZnO	12,7	12,7	12,7	12,7	10,0	11,0	12,0	12,0	11,0	7,0	7,0	9,0	13,0	12,0	10,0	7,0	5,5	5,5	5,9
B ₂ O ₃	14,7	14,7	14,7	14,7	26,8	26,0	25,0	24,0	14,0	26,0	25,0	24,0	15,0	17,0	18,0	25,0	25,1	25,1	24,5
Al ₂ O ₃	15,7	15,7	15,7	15,7	15,0	17,5	16,0	6,0	16,0	16,0	4,0	15,0	15,0	5,0	10,0	4,0	2,7	2,5	2,9
La ₂ O ₃	-	-	2,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SiO ₂	34,3	34,3	34,3	34,3	33,0	30,8	30,0	36,0	35,0	30,0	46,0	30,0	36,0	49,0	40,0	45,0	46,1	45,9	47,7
TiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	2,0	4,0	-	2,0	4,0	4,0	-	2,0	1,6	2,6	1,4	2,8
ZrO ₂	-	-	-	-	-	-	-	2,0	-	-	-	1,0	-	-	1,0	-	-	-	-
SnO ₂	2,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P ₂ O ₅	-	2,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F	1,0	1,0	1,0	1,0	-	-	-	1,0	2,0	2,0	2,0	-	2,0	1,0	1,0	2,0	2,2	2,3	2,1

Tabelle 2: Eigenschaften der Gläser

Glas	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Tg	455	451	458	451	468	471	468	468	449	447	449	477	446	473	475	457	458	461	447
Ew	574	580	568	566	572	579	581	575	571	570	579	577	570	577	583	583	587	584	573
Va	745	772	738	732	723	734	740	732	736	716	749	728	753	750	743	746	747	753	750
CTE	8,89	8,97	8,98	9,02	8,03	7,56	8,10	8,21	8,53	8,02	7,48	8,35	8,62	8,12	8,36	7,41	7,44	7,82	7,07
Dichte	2,741	2,702	2,741	2,745	2,571	2,598	2,634	2,721	2,712	2,596	2,549	2,645	2,705	2,647	2,677	2,559	2,550	2,566	2,529

Tabelle 3: Glanz und Säurebeständigkeit erfindungsgemäßer Glasuren

Glas-Nr.	Glanz	Säurebeständigkeit	
		5% Zitronensäure, 1 Std	10 % Essigsäure, 1 Std
1	0 - 1	3 - 4	1 - 2
2	0 - 1	3	2
3	0 - 1	3 - 4	2 - 3
4	0	3	2 - 3

Tabelle 4: Anwendungsbeispiele 5 - 19
Herstellung und Eigenschaften erfindungsgemäßer Glasuren und Emails

Glas-Nr.	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Pigmentzusatz	15% Weiß (Anatas)	15% Weiß (Anatas)	kein	kein	15% Schwarz (Spinell)	kein	17% Weiß (Rutil)	15% Weiß (Anatas)	kein	17% Weiß (Anatas)	kein	17% Braun (Spinell)	17% Braun (Spinell)	kein	kein
Siebstärke	2x54T	2x54T	1x54T	1x54T	1x54T	1x54T	1x54T	1x54T	1x54T	1x54T	1x54T	2x54T	2x54T	2x43T	2x43T
Einbrenntemp.	655°C	655°C	675°C	675°C	655°C	675°C	675°C	655°C	675°C	655°C	675°C	ca.690°C	ca.690°C	675°C	675°C
Glanz	2	2	1	1	1-2	1	1-2	2-3	1-2	2	1	1-2	1-2	1	1
Säurebeständigk. 5% Zitronensä., 1h	2	2	1	2	3	0-1	1	3	1	1	1-2	2	2	3	2
Säurebeständigkeit 10%-Essigs., 1h	1-2	2	0-1	2	1	0-1	0-1	1-2	1	0	0	2	2	2	1
Biegezugfestigkeit (MPa)	179	190	168	159	160	152	-	183	165	-	171	157	160	195	200
Stoßfestigkeit (cm)	89	97	73	68	56	67	116	80	88	87	82	50	59	122	125

Pigmente: Weiß = Weißpigment Anatas = A-N-2, Fa. Bayer
 Weißpigment Rutil = RKB-6, Fa. Bayer
 Braun = Braunpigment = FS 531, Fa. Bayer
 Schwarz = Schwarzpigment = RM 658, Fa. Cookson Malthey

Patentansprüche

1. Blei- und cadmiumfreie Glaszusammensetzung zum Glasieren, Emaillieren und Dekorieren von Gläsern, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung (in Gew.-%) auf Oxidbasis von:

Li ₂ O	2,6—6 Gew.-%	5
Na ₂ O	4—10 Gew.-%	
K ₂ O	0—2 Gew.-%	
Σ Li ₂ O + Na ₂ O + K ₂ O	< 13 Gew.-%	
MgO	0—4 Gew.-%	10
CaO	0—7 Gew.-%	
SrO	0—4 Gew.-%	
ZnO	3—13 Gew.-%	
B ₂ O ₃	13—28 Gew.-%	15
Al ₂ O ₃	0—17,5 Gew.-%	
SiO ₂	30—54 Gew.-%	
TiO ₂	0—5 Gew.-%	
ZrO ₂	0—2 Gew.-%	
F	0—3,4 Gew.-%, Fluor im Austausch gegen Sauerstoff	20

2. Glaszusammensetzung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung von:

Li ₂ O	2,8—5 Gew.-%	25
Na ₂ O	5—9,5 Gew.-%	
K ₂ O	0—2 Gew.-%	
Σ Li ₂ O + Na ₂ O + K ₂ O	< 13 Gew.-%	
MgO	0—2,5 Gew.-%	30
CaO	0—4 Gew.-%	
SrO	0—3 Gew.-%	
ZnO	4—11 Gew.-%	
B ₂ O ₃	16—27 Gew.-%	
Al ₂ O ₃	0—10 Gew.-%	35
SiO ₂	40—52 Gew.-%	
TiO ₂	0—3,5 Gew.-%	
ZrO ₂	0—1,5 Gew.-%	
F	0—2,8 Gew.-% Fluor im Austausch gegen Sauerstoff	40

3. Glaszusammensetzung nach den Ansprüchen 1 oder 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt von insgesamt bis zu 2 Gew.-% eines oder mehrerer der Oxide BaO, SnO₂, P₂O₅, La₂O₃.

4. Glaszusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch die Bedingung:

$$\begin{aligned} \Sigma \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{F} &= 11 - < 15,8 \text{ Gew.-%} \\ \Sigma \text{CaO} + \text{SrO} + \text{MgO} &= 1,5 - 7,5 \text{ Gew.-%} \\ \Sigma \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 &= 44 - 58 \text{ Gew.-%} \end{aligned}$$

SiO ₂	40—52 Gew.-%	50
TiO ₂	0—3,5 Gew.-%	
ZrO ₂	0—1,5 Gew.-%	
F	0—2,8 Gew.-%, Fluor im Austausch gegen Sauerstoff	

5. Glaszusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch Transformationstemperaturen von 430°C—500°C, bevorzugt von 440 bis 490°C, Erweichungstemperaturen von 540°C bis 600°C, bevorzugt von 550°C bis 595°C, Verarbeitungstemperaturen von 700°C bis 800°C, bevorzugt von 720°C bis 780°C.

6. Verwendung eines Glases nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 als Glasflux in Dekorfarben und Emails zur Dekoration von Glas.

7. Verwendung eines Glases nach Anspruch 6 zur Dekoration von Kalk-Natron-Glas.

8. Verwendung eines Glases nach Anspruch 6 oder 7 in Pulverform mit einer mittleren Korngröße von 1 bis 15 µm.

9. Verwendung eines Glases nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 8 zur Dekorierung von thermisch vorzuspannenden Gläsern, bei denen das Einbrennen der Dekorfarbe während des dem Vorspannungsvorgang vorausgehenden Aufheizens des Glases erfolgt.

- Leerseite -